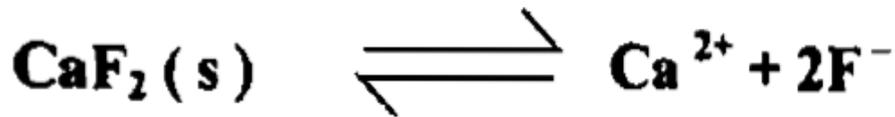


جامعة البصرة
كلية التربية –القرنة
قسم الكيمياء
الكيمياء التحليلية
المحاضرة السابعة
المرحلة الثانية
الدراسة الصباحية

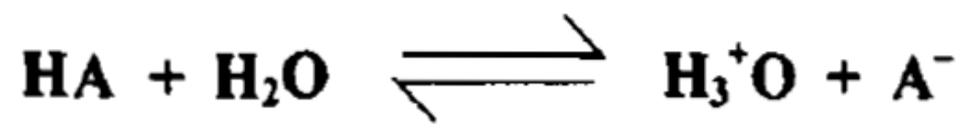
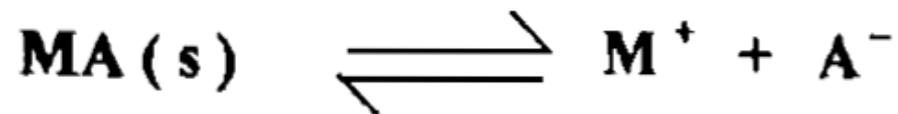
الدكتور بسام عاشور رشيد

تأثير الاس الهيدروجيني على الذوبان

يعتمد ذوبان أملاح الأحماض الضعيفة على الأس الهيدروجيني للمحلول ومن بين الأمثلة المهمة لهذه الأملاح في الكيمياء التحليلية هي الأوكزالات والكبريتيدات والهيدروكسيدات والكاربونات والفوسفات حيث يتحد أيون الهيدرونيوم مع أيون الملح السالب ليكون حامضاً ضعيفاً وتزداد إذابة الملح ، مثال علي ذلك هو راسب فلوريد الكالسيوم الذي يحتوي على أيون الفلوريد السالب والذي يميل الي الإتحاد مع أيون الهيدرونيوم لإعطاء فلوريد الهيدروجين وتزداد إذابة فلوريد الكالسيوم مع الزيادة في الحامضية



وفي حالة المحاليل المعتدلة الحامضية فإن تركيز أيون الهيدروجين سوف لا يتغير بصورة واضحة عندما يبدأ الملح بالذوبان نفترض أولاً الحالة البسيطة ، ملح MA لحامض ضعيف HA حيث يمكن أن يمثل الاتزان كما يلي :



نفرض أن C_0 هو التركيز الكلي لجميع الجسيمات التي لها علاقة مع الحامض HA

$$C_0 = [A^-] + [HA]$$

وحيث أن :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \therefore [HA] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{K_a}$$

$$C_a = [A^-] + \frac{[H_3O^+][A^-]}{K_a}$$

$$C_a = [A^-] \left[1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right]$$

$$C_a = [A^-] \frac{[K_a] + [H_3O^+]}{K_a}$$

$$\frac{[A^-]}{C_a} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} = \alpha_1$$

$$[A^-] = \alpha_1 C_a$$



يمكن تعويض القيمة الأخيرة في معادلة حاصل الإذابة K_{sp} لتعطي

$$K_{sp} = [M^+] [A^-] = [M^+] \alpha_1 C_s$$

$$K_{eff} = [M^+] C_s$$



حيث أن K_{eff} تمثل ثابت حاصل الإذابة المؤثر

(effective solubility product constant) وتتغير قيمة K_{eff} مع الأس

الهيدروجيني وذلك لأن pH تعتمد علي α_1 .



وبالنسبة لملاح MA_2 فإن العلاقة تكون :

$$K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_1} = [M^+] Ca^2$$



ولحامض ثنائي البروتون (H_2A diprotic acid) فإن التركيز يمكن أن يعطي بـ $Ca \alpha_2$ حيث أن

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O] K_{a1} + K_{a1} K_{a2}}$$

$$K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_1} = [M^+] Ca$$



مثال 1:

احسب الإذابة المولارية لـ CaF_2 في محلول حامض الهيدروكلوريك نو دالة

هيدروجينية تساوي 3 مع العلم أن K_{sp} لفلوريد الكالسيوم هي 4×10^{-11} وإن K_a

لحامض فلوريد الهيدروجين HF هو 6×10^{-4}

الحل :

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} = \frac{6 \times 10^{-4}}{6 \times 10^{-4} + 1 \times 10^{-3}} = 0.38$$

$$\alpha_1^2 = 0.14$$

$$K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_1^2} = \frac{4 \times 10^{-11}}{0.14} = 2.9 \times 10^{-10}$$

نفرض أن S هي الإذابة المولارية لـ CaF_2

$$[\text{Ca}^{2+}] = S$$

$$CF = [\text{HF}] + [\text{F}^-] = 2S$$

$$K_{\text{eff}} = [\text{M}^{2+}] C^2 F$$

$$2.9 \times 10^{-10} = [S] [2S]^2 = 4S^3$$

$$S = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mole lL}$$



مثال 2:

احسب إذابة CaC_2O_4 في محلول HCl ذي أس هيدروجيني يساوي 3 مع العلم أن K_{sp} لأوكزالات الكالسيوم هي 2×10^{-9} وأن

$$K_{a1} = 6.5 \times 10^{-2}$$

$$K_{a2} = 6.1 \times 10^{-5}$$

الحل :

$$\begin{aligned}\alpha_2 &= \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O] K_{a1} + K_{a1} K_{a2}} \\ &= \frac{6.5 \times 10^{-2} \times 6.1 \times 10^{-5}}{6.5 \times 10^{-2} \times 6.1 \times 10^{-5} + 6.5 \times 10^{-2} \times 10^{-2} \times 10^{-3} + (10^{-3})^2} \\ &= 0.057\end{aligned}$$

نفرض أن :

$$K_{\text{eff}} = [M^{2+}] C_{c_2} O_4$$

$$3.5 \times 10^{-8} = [S][S] = S^2$$

$$S = 1.9 \times 10^{-4} \text{ mole l L}$$



مثال 3

احسب الأس الهيدروجيني الذي تبدأ الهيدروكسيدات الآتية بالترسيب في محلول يحتوي علي 0.1 M من كل مكن الأيون الموجب مع العلم أن K_{sp} لهيدروكسيد الحديدك $\text{Fe}(\text{OH})_3$ هو 1×10^{-36} ولهيدروكسيد المغنسيوم $\text{Mg}(\text{OH})_2$ هو 1×10^{-11}

الحل :

لهيدروكسيد الحديدك :

$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[0.1] [\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-35}$$

$$3 \text{ pOH} = 35 \quad ; \quad \text{pOH} = 11.7 \quad \therefore \text{pH} = 2.3$$

لهيدروكسيد المغنيسيوم :

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$$

$$[0.1] [\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-10}$$

$$2 \text{ pOH} = 10 \quad ; \quad \text{pOH} = 5 \quad \therefore \text{pH} = 9$$

